

# 各種 Au 基二元合金の回転水中紡糸性

島岡 三義

## Spinnability of Various Au-Based Binary Alloys in Rotating-Water-Spinning Process

Mitsuyoshi SHIMAOKA

The spinnability of pure gold on the In-Rotating-Water-Spinning process is not good because of the low formability of the oxide film around the molten gold jet. The spinnability of Au-based Bi, Ge, Sb, Si, Te and Tl binary alloys has been examined by ejection into a water pool. In cases of Au-86.8at%Bi, Au-27at%Ge and Au-19at%Si alloys, short fibers were obtained. Especially, in Au-19at%Si alloy, long wire of 2280mm in length could be produced by the In-Rotating-Water-Spinning process. In cases Au-Sb, Au-Te and Au-Tl alloys, powders were only produced.

### 1. はじめに

金 (Au) の比重が 19.8 程度であり、オスmiumやイリジウムに次いで地球上で最も重い部類の金属である。Au 線は鑄造によって得られた棒材を伸線加工されて製造されるが、回転水中紡糸法により、溶湯から 1 パスで直径が 0.2 mm 程度の連続細線が製作可能になれば、細線製作プロセスの合理化並びに細線製作設備のコンパクト化が達成でき、それに伴いコストも大幅に削減できる。

Au のように密度が大きい材料での回転水中紡糸の研究報告例は見あたらなかったことから、また、回転水中紡糸法で連続細線を得るには、熔融ジェットに硬い酸化被膜を形成させ、回転水層中でのジェットの分断を阻止する必要があり、酸化被膜形成性を促進させるには Be 等の希土類元素の微量添加が効果的であるとの指摘がある<sup>(1)</sup>ことを踏まえ、筆者らは、酸化被膜形成性を付与する目的で Sn を添加することで、回転水中紡糸性が著しく向上し、1at% の添加でも連続細線を得ることができることを明らかにした。Sn 以外の元素でも連続細線が得られるかを探る目的で、入手が容易で融点が石英ガラスの軟化温度より低い Al と Mg を添加して紡糸実験を行い、Au-Al 合金、Au-Mg 合金の両合金において連続細線が得られ、細線形態と引張試験によって求めた引張強さや伸びについて報告している<sup>(2)-(4)</sup>。

そこで本研究では、回転水中紡糸性に効果がある添加元素 (x) を探るため、 $x = \text{Bi, Ge, Sb, Si, Te}$  および Tl を選定して、それぞれの Au-x 二元合金の熔融ジェットを静止水中に噴射し、短繊維状の凝固物が得られて連続細線化が望めそうな合金については回転水中紡糸実験も行ったので、それらの結果を報告する。

### 2. 実験装置および実験方法

Fig. 1 に回転水中紡糸法の概略を示す。この方法は、回転ドラム (内径 600 mm, 幅 60 mm) を回転させることで、遠心力によりドラムの内側に水層 (約 20 mm) を形成する。石英ガラス管を加熱形成して製作したノズル付きのつばに試料合金を (1 ~ 3 g) 程度挿入し、酸化防止のために、ノズル内の空気を Ar ガスにより十分置換した後、高周波誘導加熱装置により試料合金を加熱、融解し、Ar ガスの圧力により、回転水層中に噴射させ、融解合金を急冷凝固させることにより合金細線を製作するものである。回転水中紡糸実験の予備実験としての静止水中噴射実験装置の概略を Fig. 2 に示す。石英ガラス製ノズル付きのつばに試料合金を (1 ~ 3 g) 程度挿入し、酸化防止のために、ノズル内の空気を Ar ガスにより十分置換した後、高周波誘導加熱装置により試料合金を加熱、融解し、Ar ガスの圧

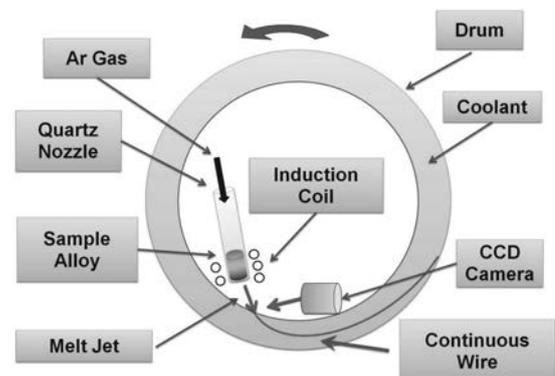


Fig.1 The Principle of the In-Rotating-Water-Spinning method.

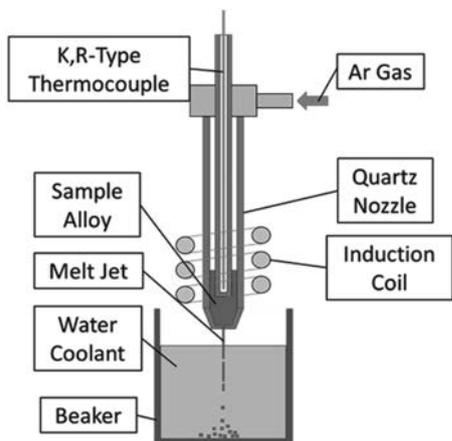


Fig. 2 Experimental apparatus for ejection of molten alloys into static liquid pool.

力により静止水中に噴射した。なお、ノズル内の溶湯の質量が少なく温度測定が困難な場合は、Ar ガスで加圧した状態で加熱して噴射させるか、合金が溶解した状況を目視で確認した後に Ar ガスで加圧して噴射した。噴射ノズル径は 100 ~ 200  $\mu\text{m}$ 、噴射圧力は 0.3 ~ 0.45MPa、冷却液体（水以外の液体も含む）の温度は 283K 前後とした。

試料合金として、Au-1at%Bi, Au-10at%Bi, Au-20at%Bi, Au-86.8at%Bi (共晶), Au-5at%Ge, Au-10at%Ge, Au-27at%Ge (共晶), Au-42at%Sb, Au-19at%Si (共晶), Au-1at%Te, Au-5at%Te, Au-53at%Te (共晶), Au-88at%Te (共晶), Au-1at%Ti および Au-73at%Ti (共晶) 合金を選定して実験を行った。使用した Au の純度は 99.99wt% で他の金属は 99.9wt% 前後である。

得られた凝固物を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) で観察し、紡糸性の向上策等を検討した。

### 3. 実験結果とその考察

#### 3. 1 Au-Bi 合金の紡糸性

Au-Bi 合金の平衡状態図<sup>(5)</sup>を Fig. 3 に示す。本研究では図の①~④の組成の合金を使用して実験を行った。Au および Bi 側の溶解度がないので、初晶として Au と Bi の固溶体を形成しない合金系である。

純 Au に 1at% 程度の Al, Mg および Sn 添加することで連続細線が得られることが明らかにされているので<sup>(3)</sup>, 純 Au に Bi を 1at% 程度添加 (合金①) して静止水中への噴射実験を行った。凝固物は Fig. 4(a) に示すような粉末状であった。水中突入時に溶融ジェットが粉碎され、冷却過程で表面張力によって球体になろうとするが、球体は凹凸がはっきりしていることから、球体の冷却速度が局所的に異なっていることがわかる。粉末の粒径は 500 $\mu\text{m}$  前後であり、噴射ノズル径より大きくなることがわかった。なお、他の凝固物とつながってひょうたん型になっているものがあつたが、それはごく一部であり、回転水中へ噴射しても連続細線化は期待できないと判断した。

Au-10at%Bi 合金 (合金②) では、Fig. 4(b) に示すよ

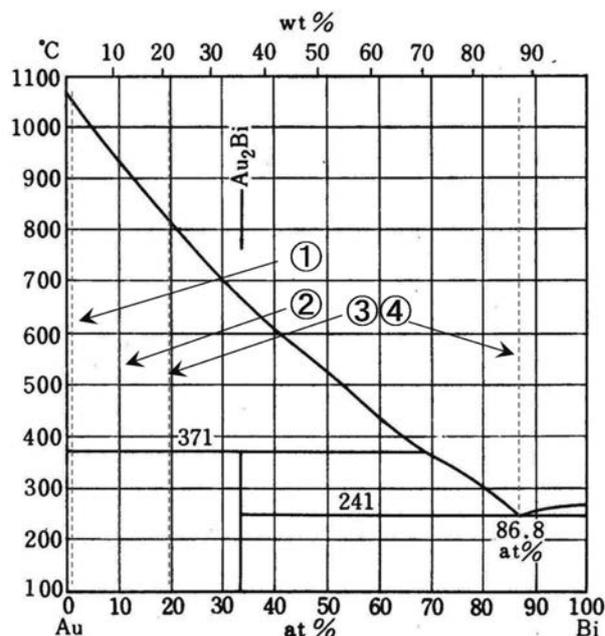


Fig. 3 Equilibrium phase diagram of Au-Bi alloy system.

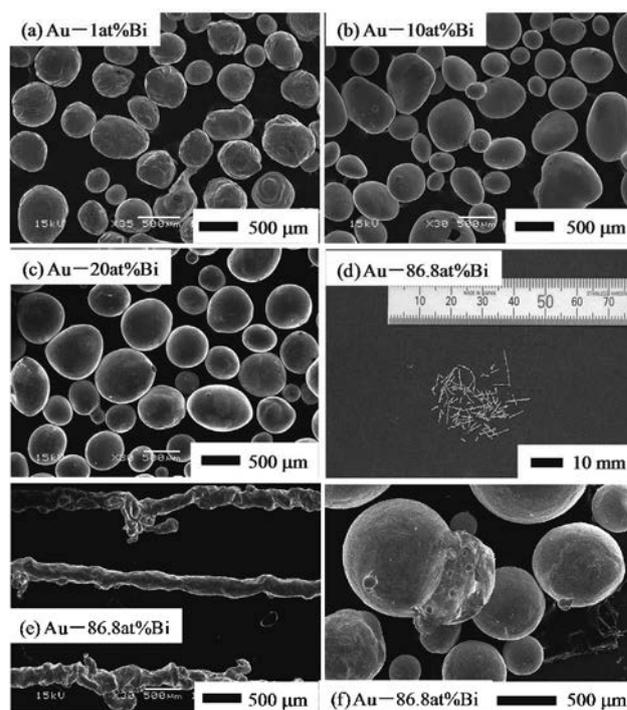


Fig. 4 SEM views and photograph of solidified products obtained by ejection into a water pool of the molten Au-Ge alloys.

うに合金①と同程度の粒子の大きさの凝固物が得られた。合金①の凝固物と比べて表面が全体的に滑らかであった。Au-20at%Bi 合金 (合金③) でも、Fig. 4(c) に示すように、合金②と同様の凝固物が得られた。融点直上での表面張力は Au が Bi より 3 倍程度大きく、温度低下による表面張力の低下率も Au が Bi より大きいこと、また、粘性係数も Au が Bi より大きい<sup>(6)</sup> ことを考え合わせると、Bi 添加量の増大に伴い、その合金の液相線直上の表面張力は低下するが、粘性係数は増加していくと考えられるので、凝固

物の表面が滑らかになっているのは、この粘性係数の増大が影響しているものと考えられる。

共晶組成の Au-86.8at%Bi 合金 (合金④) を静止水中に噴射した結果、Fig. 4(d,e) に示すように、数mm程度の長さの線状凝固物を得られた。静止水中を溶融ジェットが進むため、水圧でジェットが圧縮されるので太さは均一にならず、縮れたものになるのはやむを得ない。線質はピンセットで摘むだけで折れてしまうほどの非常に脆いものであった。共晶組成では Bi を大量に含むため、Bi の脆い性質が表れたものと考えられる。この合金を 870K 程度に加熱して噴射した場合は、Fig. 4(f) のように、粉末状の凝固物となった。紡糸性がある合金組成でも、共晶温度 (514K) より大幅に過熱すると紡糸性は全くなくなってしまうことを示している。また、過熱度が大きいことで表面張力による球形度の向上や表面性状の向上が期待されたが、純 Au に近い、歪な凝固物になっていた。

### 3. 2 Au-Ge 合金の紡糸性

Au-Ge 合金の平衡状態図<sup>(7)</sup> を Fig. 5 に示す。この合金も共晶型であり、共晶組成は 27at%Ge である。室温付近では Au の Ge への固溶はないが、Au へはわずかに Ge が固溶する。

Au-5at%Ge (合金⑤) を静止水中に噴射した結果、Fig. 6(a) に示すように、粉末状の凝固物となった。粒子径は 200 ~ 500 $\mu$ m 程度で、一つ一つの粒子に 50 $\mu$ m 程の突起ができていた点が Au-Bi 合金と異なっている。Ge の融点直上の表面張力は Bi よりは大きいもので、Au よりは小さい。粘性係数は Bi の半分以下と小さいので<sup>(6)</sup>、これが原因の一つとして、噴射された溶融金属が入水し、その衝撃によって分裂した溶融金属の先端が水に触れたところから凝固し、遅れて凝固した部分は表面張力によって球状に変形したのではないかと考えられる。

Au-10at%Ge (合金⑥) の場合も、Fig. 6(b) に示すように、粉末状の凝固物となったが、複数の凝固物とつながっているものを多く確認でき、合金⑤と同様の突起も確認できた。多くの球状融体が連続して合体すれば連続細線になることになるが、そのような凝固物は得られなかった。

共晶組成の Au-27at%Ge (合金⑦) の共晶温度が 629K で、それより 250K ほど過熱して静止水中に噴射した場合には、Fig. 6(c) に示すように粉末状の凝固物となったが、Fig. 6(a) に見られるような突起は稀であった。粒子表面は Fig. 6(d) に示すように、層状の共晶組織が観察された。

共晶温度より 100K 程度過熱して 713K で噴射した場合は、Fig. 6(e) に示すように、球状ではなく、形が全く不揃いの凝固物を得られた。このような形になるということは、逆に球体になりにくいこと、噴射条件や冷却液体によっては細線化が望めることを示唆している。

そこで、溶湯過熱度を 50K 程度にして 683K で噴射した。その結果、Fig. 6(f,g) に示すような、真直ではないものの、Au-Bi 共晶合金の場合より、断面寸法がほぼ一樣な細線が得られた。また、共晶組成が Au 寄りであることから、細線は金色であった。さらに、ピンセットで摘んでも折れない程度の延性があった。しかし、Fig. 6(h) に示すよう

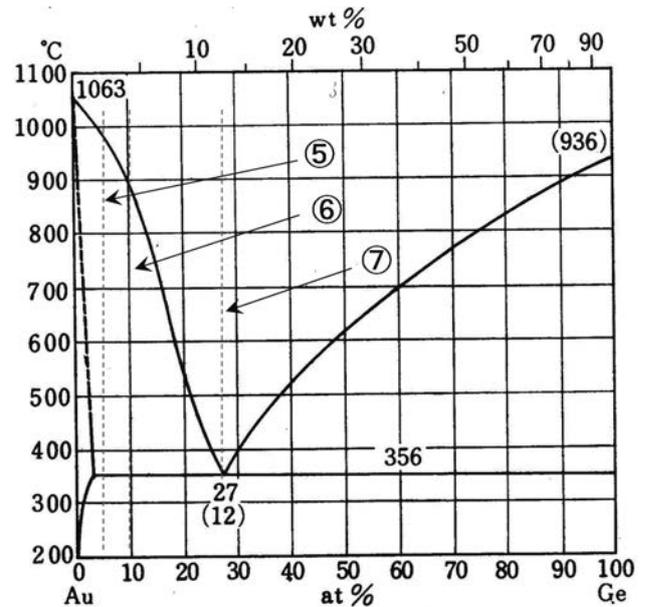


Fig. 5 Equilibrium phase diagram of Au-Ge alloy system.

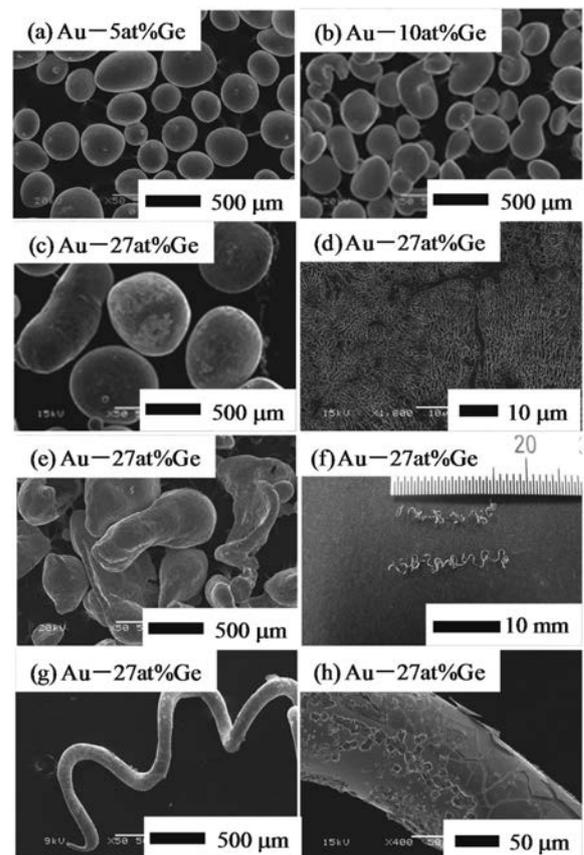


Fig. 6 SEM views and photograph of solidified products obtained by ejection into a water pool of the molten Au-Ge alloys.

に、細線表面には四角形の結晶が析出しており、また、ひび割れができていて、固い皮膜ができていたことがわかった。この皮膜が溶融ジェット入水時の衝撃による溶融ジェットの分断を防止していたものと考えられる。

### 3. 3 Au-Sb 合金の紡糸性

Au-Sb 合金の平衡状態図<sup>(8)</sup>を Fig. 7 に示す。Au-36at%Sb 共晶合金 (合金⑧) を静止水中に熔融ジェットを噴射した結果、Fig. 8 に示すように粉末状の凝固物しか得られなかった。また、Fig. 6(e) に類似して、粒子の球形度は低かった。これまでの筆者らの紡糸経験から、噴射条件によっては Fig. 6(f) のような細線が得られる可能性があったが、その検証はできてなかったので今後の課題としたい。

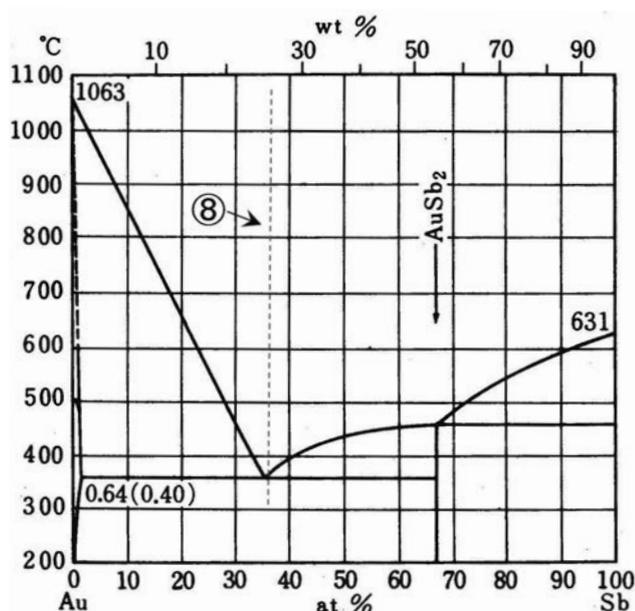


Fig. 7 Equilibrium phase diagram of Au-Sb alloy system.

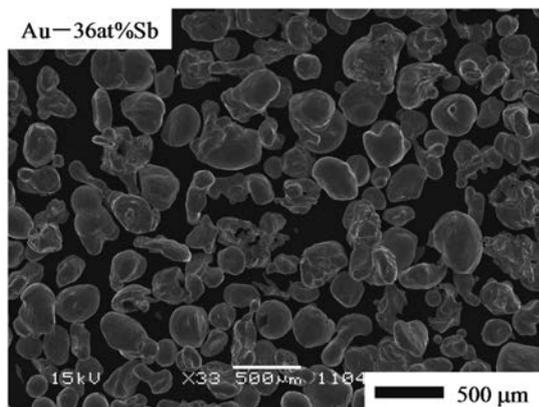


Fig. 8 SEM view of solidified products obtained by ejection into a water pool of the molten Au-Sb eutectic alloy.

### 3. 4 Au-Si 合金の紡糸性

Au-Si 合金の平衡状態図は 1920 年に概略が決められたが、共晶温度に大差はないが、共晶組成が近年の研究で 31at%Si から 19at%Si 前後に解釈されるようになった。本研究では Au-19at%Si (合金⑨) を共晶合金<sup>(8)</sup>として実験を行った。この合金の紡糸性は優れており、ノズル径を 150 $\mu$ m、ドラム回転数を 3.33s<sup>-1</sup>、噴射圧力を 0.45MPa、熔融ジェット入射角を 0.873rad、合金噴射温度 703K、冷却水温度 294K の条件において紡糸実験を行った。Fig. 9(a)

に、回転水層中における溶融合金ジェット流の様子を示すが、ジェットの流れは極めてスムーズであった。Fig. 9(b) と (c) に得られた細線の外観と細線の断面形状を示す。真直性は良好であるが、細線断面の円形度は高くない。溶融合金ジェットの入射角を小さくすれば、回転水流から受ける動圧を低下できるので、より円形度の高い細線が得られるものと考えられる。なお、得られた細線の長さは最長で 2280 mm であった。

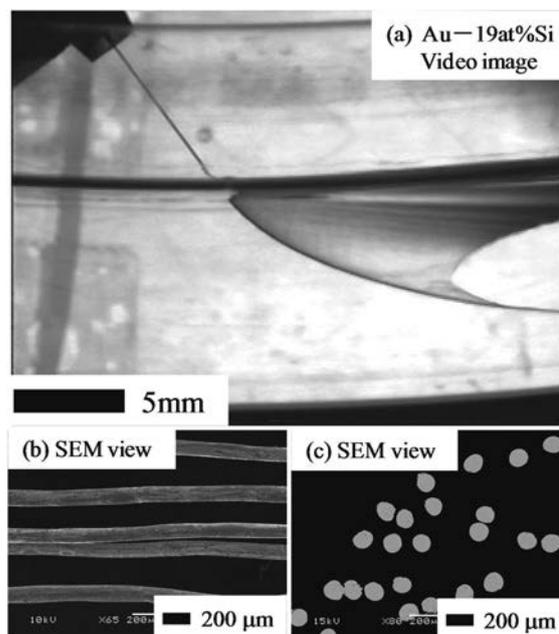


Fig. 9 Melt jet flow in rotating water layer, obtained wire and the cross sectional shape of Au-Si eutectic alloy.

### 3. 5 Au-Te 合金の紡糸性

Au-Te 合金の平衡状態図<sup>(9)</sup>を Fig. 10 に示す。Au-1at%Te 合金 (合金⑩) と Au-5at%Te 合金 (合金⑪) は、ノズル径が 150 $\mu$ m、噴射圧力が 0.3MPa、冷却水温度が 294K 前後の条件で静止水中への噴射 (Ar ガスで加圧しながら加熱、溶解) を行った。Fig. 11 に得られた凝固物の写真と SEM 像を示す。これらの凝固物は組成によらず、Fig. 11(b), (d) に示すように、最大直径が 300 $\mu$ m 程度の楕円体であり、Au-1at%Bi 合金の場合のように、粒子の表面は滑らかではなく、凹凸があった。Fig. 11(a), (c) に示すように、凝固物の色は金色であったが、合金⑪の方がくすんでいた。これは、Te の添加量の違いによるものと言える。

共晶組成の Au-53at%Te (合金⑫) と Au-88at%Te (合金⑬) も上記と同様の条件で静止水中への噴射実験を行った。ただし、噴射温度はそれぞれの共晶温度より約 50K 高い温度とした。Fig. 12 に得られた凝固物の写真と SEM 像を示す。これらの合金では Fig. 12(a), (c) に示すように、黒色であり、Fig. 11(b), (d) に示すように、楕円体でもない、形態が不揃いな粉体となった。合金⑫の表面はやや滑らかに見えたが、合金⑬では、非常に脆いようで、凝固物は粉を吹いたようになっていた。

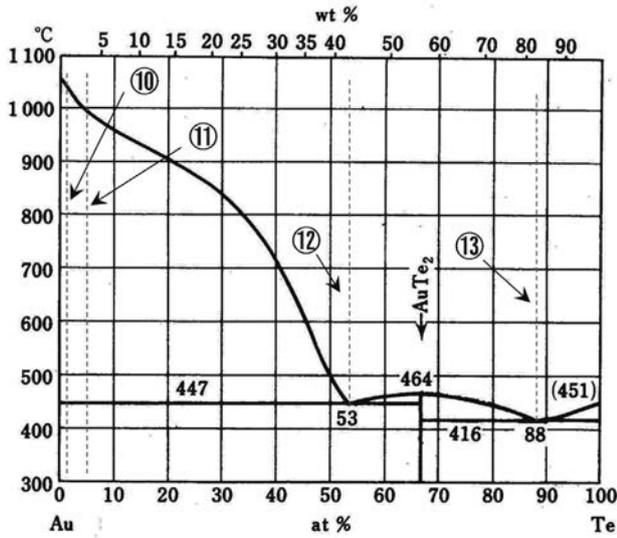


Fig. 10 Equilibrium phase diagram of Au - Te alloy system.

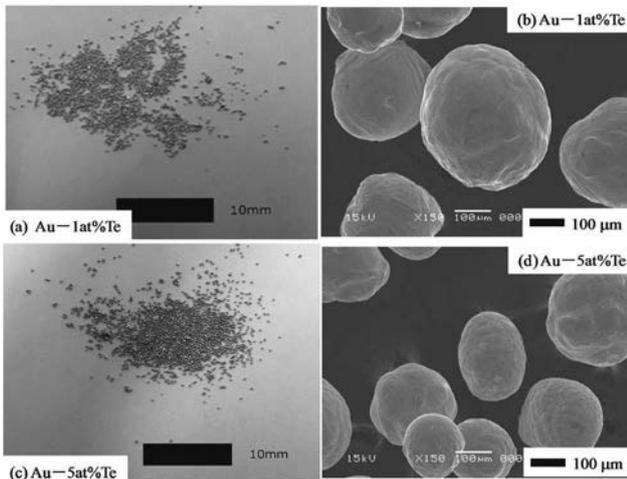


Fig. 11 SEM views and photographs of solidified products obtained by ejection into a water pool of the molten Au-Te alloys.

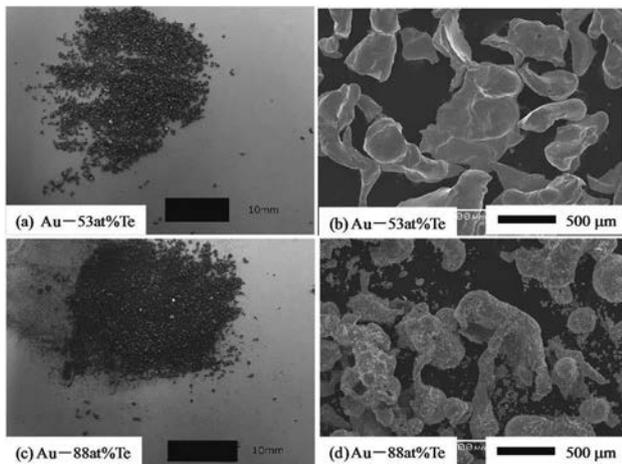


Fig. 12 SEM views and photographs of solidified products obtained by ejection into a water pool of the molten Au-Te eutectic alloys.

### 3. 6 Au-Tl 合金の紡糸性

Au-Tl 合金の平衡状態図<sup>(10)</sup>を Fig. 13 に示す。Au-1at%Tl (合金⑭) と Au-73at%Tl (共晶合金⑮) を静止水中に噴射した結果、Fig. 14(a), (c) に示すように、両合金とも粉末状の凝固物となった。合金⑭は Fig. 14(a) に示したように金色であったが、合金⑮は Tl 量が多いので同図(c) のように、凝固物は黒色となった。合金⑮は Tl 量が多いにも関わらず、Au-Te 合金のような不揃いの形態にはならず、大きさは不揃いであるが、同図(d), (e) に示すように、球形度の高い凝固物になっていた。ただし、粒子の表面は、合金⑭が滑らかであるのに対し、合金⑮では同図(e), (f) に示すように、表面は著しくざらついているように見えた。

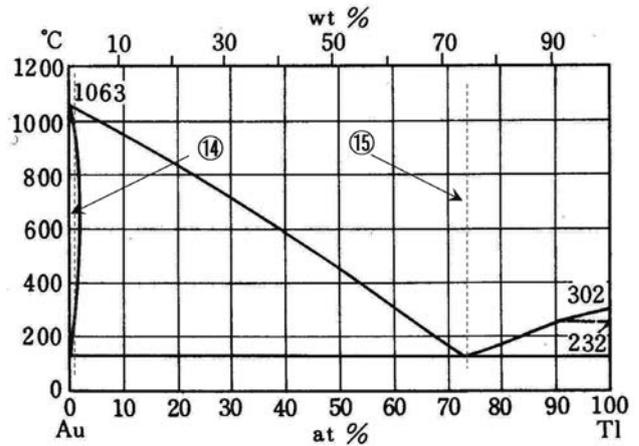


Fig. 13 Equilibrium phase diagram of Au - Tl alloy system.

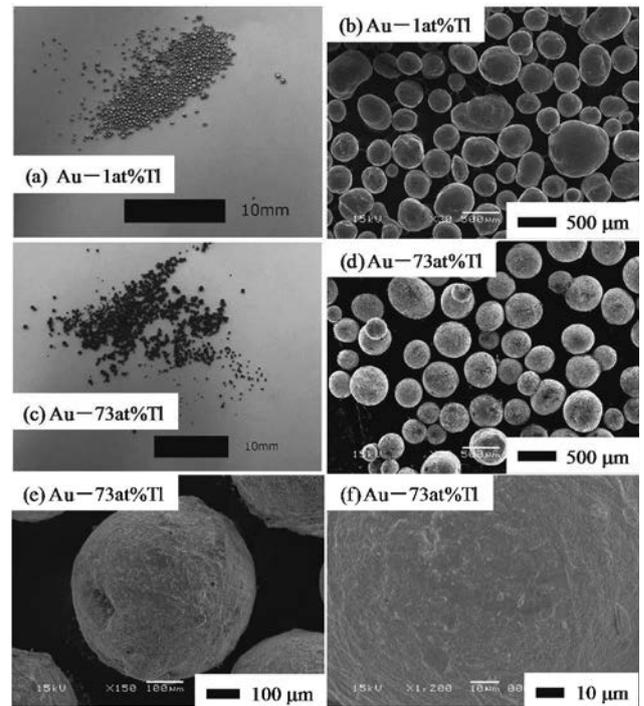


Fig. 14 SEM views and photographs of solidified products obtained by ejection into a water pool of the molten Au-Tl alloys.

4. おわりに

参考文献

純金の酸化被膜形成性の低さから、回転水中紡糸法による純金細線の製作が不可能であったことから、噴射ノズルとして石英ガラスが使用可能な範囲で添加元素を選定し、静止水中への各種 Au 基二元合金の噴射実験を通して回転水中紡糸性の有無を検証した。本研究と筆者らの過去の研究結果から、Fig. 15 に示すように、添加元素として紡糸性を向上させ得る元素（青色）、添加量や噴射条件次第では紡糸性の向上が期待できる元素（黄色）、どの組成でも紡糸性がないと判断できる元素（赤色）に区別することができた。

回転水中紡糸法により金糸を製作したいとの思いから始めた研究であるが、Au-1at%Mg 合金がもっとも純金色に近く、剛性は低いものの、逆にしなやかであり、服飾その他への利用が期待できるものと考えている。

本研究を進めるに当たり、卒業研究等において坂田義樹君、水口晴歌さん、泉岡直希君、和田 基君、松田耕一君、吉川朝哉君の学生諸君に紡糸実験のご協力があった。また、一部の試料合金は田中貴金属工業株式会社からご提供いただいた。さらに、京都大学大学院工学研究科安田秀幸教授に多くのご助言をいただいた。以上、記して謝意を表します。

- (1) I. Ohnaka : In-Rotating-Liquid Spinning Process, *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, R. W. Cahn and M. B. Bever (eds.) , Pergamon Press, pp. 584 - 587,1988.
- (2) 和田 基, 島岡三義 : 回転液中紡糸法による Au-Sn 合金細線の製作, 日本機械学会関西支部第 87 期定時総会講演会講演論文集 No.124-1, p.9-26, 2012.
- (3) 坂田義樹, 水口晴歌, 和田 基, 島岡三義, 安田秀幸, 回転水中紡糸法による Au-Al, Mg, Sn 合金細線の作製, 日本金属学会 2013 年春季 (第 152 回) 講演大会, ポスターセッション, 2013.
- (4) 島岡三義・和田 基: 奈良工業高等専門学校研究紀要, **48**, pp. 17 - 22, 2013.
- (5) 日本金属学会 : 改訂 3 版 金属データブック, 1993, p. 484.
- (6) 日本金属学会 : 改訂 3 版 金属データブック, 1993, p. 16.
- (7) 日本金属学会 : 改訂 3 版 金属データブック, 1993, p. 486.
- (8) 日本金属学会 : 改訂 3 版 金属データブック, 1993, p. 489.
- (9) 日本金属学会 : 改訂 3 版 金属データブック, 1993, p. 490.
- (10) 日本金属学会 : 改訂 3 版 金属データブック, 1993, p. 491.

1	1																		2
	H	2(2A)												13(3B)	14(4B)	15(5B)	16(6B)	17(7B)	He
2	3	4												5	6	7	8	9	10
	Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
3	11	12												13	14	15	16	17	18
	Na	Mg	3(3A)	4(4A)	5(5A)	6(6A)	7(7A)	8(8)	9(8)	10(8)	11(1B)	12(2B)	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
	Cs	Ba	ランタノイド	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	



Fig. 15 Effect of the additional metal element on the spinnability.